

УДК 544.723.21:633.18:64.066

СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ИОНОВ Fe(III), Cu(II), Cd(II), Pb(II) ИЗ РАСТВОРОВ

© *И.В. Шевелева, А.Н. Холомейдик*, А.В. Войт, Л.А. Земнухова*

*Институт химии Дальневосточного отделения РАН, пр. 100-летия
Владивостока, 159, Владивосток, 690022 (Россия) E-mail: anik@ich.dvo.ru*

Исследована сорбция ионов металлов Fe (III), Cu (II), Cd (II), Pb (II) из индивидуальных растворов и смеси их компонентов сорбентами, полученными из рисовой шелухи. Показана зависимость поглощательной способности сорбентов от их характеристик.

Ключевые слова: рисовая шелуха, сорбенты, термообработка, ионы железа (III), меди (II), кадмия (II), свинца (II).

Введение

В настоящее время очистка сточных вод предприятий от ионов металлов является актуальной экологической проблемой. Особую опасность представляют такие металлы, как ртуть и кадмий, поскольку они практически не выводятся из биологических объектов. Также опасны и такие широко распространенные металлы, как медь, свинец, железо, никель и цинк, так как, попадая в обычные канализационные стоки, они нарушают работу очистных систем и отравляют водоемы.

Для удаления ионов металлов из растворов традиционно используют такие методы, как реагентная обработка [1], ионный обмен [2] и мембранные методы [3]. Наиболее простыми, менее дорогостоящими, доступными и эффективными являются сорбционные методы очистки. В качестве дешевых сорбентов используются различные продукты растительного происхождения, например, щепка, лигнин, кора [4, 5], целлюлоза [6], плодовые косточки, соевые шроты [7], шелуха, скорлупа, пустые стручки сельскохозяйственных культур [8–11], хитинсодержащие материалы, полученные при комплексной переработке сырья биогенного происхождения (крыль, креветка, крабы и др.) [12]. Многоотходные отходы производства риса также могут самостоятельно служить дешевыми сорбентами для очистки разных жидких сред или использоваться для получения из них углерод-, кремний- и фосфорсодержащих материалов с высокими сорбционными характеристиками [13].

Для увеличения поглощательной способности сорбентов применяются различные способы обработки исходного растительного материала – механические, физические, химические и физико-химические методы, включая термическую обработку сырья, как, например, в работах [6–10, 14].

Цель настоящей работы – изучение влияния термообработки рисовой шелухи на поглощательную способность полученных сорбентов по отношению к ионам металлов Fe (III), Cu (II), Cd (II), Pb (II) в растворах.

Экспериментальная часть

В качестве сорбентов (табл. 1) использовали исходную рисовую шелуху, отобранную в Приморском и Краснодарском краях, с размером частиц не менее 2 мм, которая была промыта водой и высушена при 105 °С (обр. 1), и продукты ее переработки (обр. 2–5), подготовленные по схемам, описанным в [15, 16].

Содержание кремния и углерода в исследуемых образцах, значение удельной поверхности сорбентов определяли аналогично [15, 16]. Значения pH измеряли на pH-метре ОР – 208/1 (Radelkis, Венгрия). Микрофотографии образцов получены на сканирующем микроскопе EVO-50 XPV (LEO, Германия).

* Автор, с которым следует вести переписку.

Таблица 1. Характеристика и условия получения сорбентов

№ сорбента	Условия получения [14,15]	S _{уд.} , м ² /г	Содержание, %	
			SiO ₂	C
1	Рисовая шелуха, исходная (промыта водой и высушена)	170	12,0	81,0
2	Обугливание рисовой шелухи при 300 °С на воздухе	400	22,9	70,0
3	Двухстадийный обжиг рисовой шелухи при 300 и 500 °С	300	53,9	39,0
4	Двухстадийный окислительный обжиг рисовой шелухи при 300 и 600 °С	310	95,0	2,0
5	Кислотный гидролиз рисовой шелухи и двухстадийный окислительный обжиг (300 и 600 °С)	295	99,0	<0,01

Сорбцию ионов металлов проводили в статических условиях из растворов солей CuCl₂·2H₂O, CdCl₂·2H₂O, PbCl₂, FeCl₃·6H₂O марки «ч.д.а.» с концентрацией металлов 5–300 мг/л. Значения pH растворов менялись только в результате гидролиза солей от 5,73 до 5,55 для Cu(II); от 6,02 до 5,95 для Cd(II); от 6,10 до 5,65 для Pb(II); от 4,35 до 3,02 для Fe (III) в зависимости от концентрации металла. Сорбент выдерживали в растворе исследуемой соли в течение 24 ч (в дополнительных экспериментах было определено, что этого времени достаточно для установления равновесия; аналогичные данные представлены в работе [10]).

Концентрацию металлов в растворе определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре АА-770 (Nippon Jarrell Ash, Япония) в пламени ацетилен-воздух.

Количество сорбированного металла (а, мг/г) рассчитывали по формуле

$$a = \frac{(C_{исх} - C_{равн}) \cdot V}{m \cdot 1000}, \quad (1)$$

где C_{исх}, C_{равн} – исходная и равновесная концентрация (мг/мл); V – объем раствора (мл); m – масса навески сорбента (г).

Степень извлечения ионов металлов (α, %) определяли по формуле

$$\alpha = \frac{(C_{исх} - C_{равн})}{C_{исх}} \cdot 100\%. \quad (2)$$

Обработку экспериментальных результатов проводили с помощью уравнения Ленгмюра [17]

$$a = \frac{a_{\max} \cdot K_L \cdot C}{(K_L \cdot C + 1)}, \quad (3)$$

где а – сорбционная емкость (мг/г), a_{max} – максимальная сорбционная емкость (мг/г), K_л – константа адсорбции (л/мг), С – равновесная концентрация (мг/л).

Значения константы Генри при малых концентрациях (K_г, мл/г) рассчитывали по уравнению [17]

$$a = a_{\max} \cdot K_g \cdot C, \quad (4)$$

где а – сорбционная емкость (мг/г), a_{max} – максимальная сорбционная емкость (мг/г), K_г – константа Генри (мл/г), С – равновесная концентрация (мг/л).

Обсуждение результатов

На рисунках 1–4 приведены изотермы сорбции ионов Fe (III), Cu (II), Cd (II) и Pb (II) из водных растворов соответствующих солей исследуемыми сорбентами (табл. 1).

Аппроксимация изотерм сорбции по уравнению Ленгмюра позволила определить величину максимальной сорбции (a_{max}, мг/г) ионов Fe (III), Cu (II), Cd (II), Pb (II), а также значение константы Генри [17], показывающей степень взаимодействия извлекаемого вещества (сорбата) с поверхностью сорбента. Результаты расчетов представлены в таблице 2.

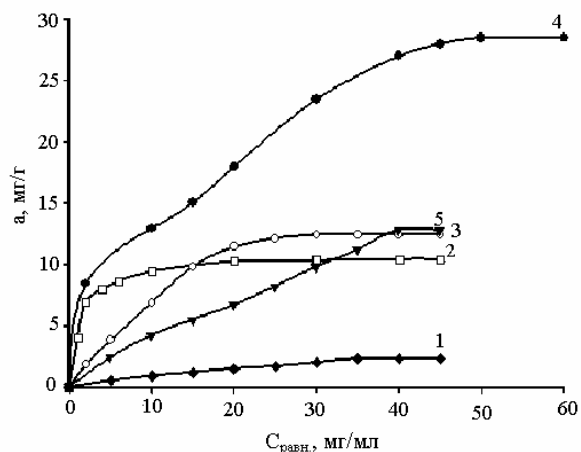


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов Fe (III) сорбентами на основе рисовой шелухи

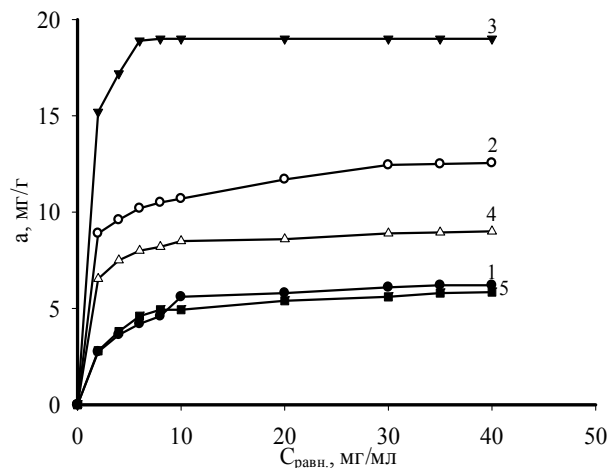


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов Cu (II) сорбентами на основе рисовой шелухи

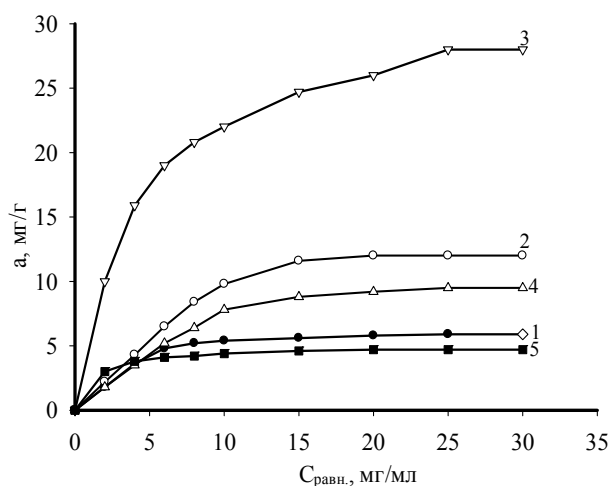


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов Cd (II) сорбентами на основе рисовой шелухи

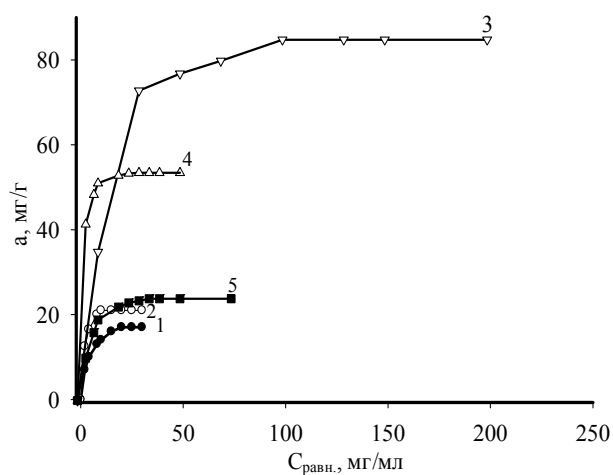


Рис. 4. Изотермы сорбции ионов Pb (II) сорбентами на основе рисовой шелухи

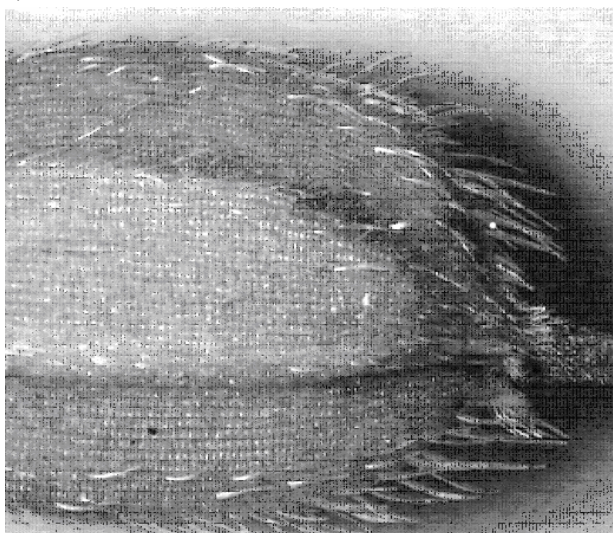
Номер на графиках соответствует номеру образца по таблице 1. $C_{\text{равн.}}$, мг/мл – равновесная концентрация ионов железа; a , мг/г – сорбционная емкость

Таблица 2. Величина максимальной сорбции по уравнению Ленгмюра (a_{max}) и значение константы Генри ($K_{\text{Г}}$) для сорбентов на основе рисовой шелухи

№ сорбента (по табл. 1)	Fe (III)		Cu (II)		Cd (II)		Pb (II)	
	a_{max} , мг/г	$K_{\text{Г}}$, мл/г	a_{max} , мг/г	$K_{\text{Г}}$, мл/г	a_{max} , мг/г	$K_{\text{Г}}$, мл/г	a_{max} , мг/г	$K_{\text{Г}}$, мл/г
1	4,66	0,10	6,76	0,99	7,09	0,87	20,14	2,54
2	10,79	3,15	6,08	2,80	18,60	1,09	24,26	4,29
3	18,13	0,78	19,61	5,06	32,00	4,05	94,42	3,50
4	40,04	4,90	9,11	2,16	13,90	0,88	56,12	4,15
5	19,01	0,42	6,13	1,03	4,97	1,04	27,06	2,25

Результаты исследований показывают, что термообработка исходного сырья (рис. 5а) существенно изменяет состав и структуру полученных образцов (рис. 5б, табл. 1), влияя на их сорбционную способность. Содержание диоксида кремния варьируется в диапазоне 12–99%, углерода – 0,01–81% в зависимости от температуры обработки, а величина удельной поверхности возрастает от 170 до 400 м²/г.

а)



б)

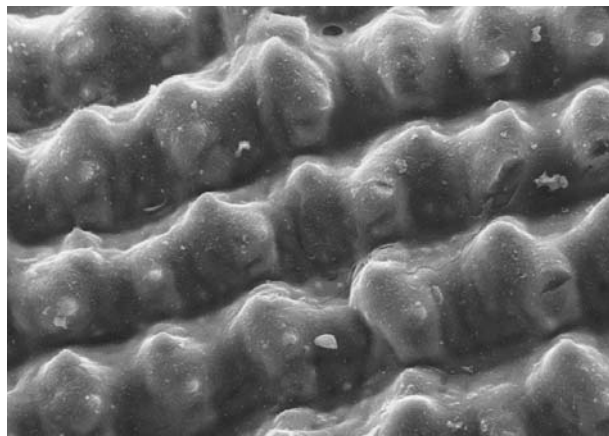


Рис. 5. Микрофотографии рисовой шелухи исходной (а) и после термообработки 550 °С (б)

Сорбент, полученный в результате обжига рисовой шелухи при 300 °С (образец 2), обладает более высокой сорбционной емкостью по отношению ко всем извлекаемым ионам металлов в сравнении с исходной рисовой шелухой (образец 1). По виду зависимости $a = f(C_{\text{равн}})$ (рис. 1–4) можно судить о том, что изотермы адсорбции на образце 2 практически для всех ионов (кроме ионов кадмия (II)) относятся к Н-типу по классификации Гильса [18], что свидетельствует о более сильном взаимодействии извлекаемого компонента с сорбентом. Изотермы адсорбции на образце 1 относятся к L-типу, т.е. в данном случае превалирует взаимодействие сорбата с растворителем. Степень взаимодействия сорбата с поверхностью сорбента можно оценить также и по значениям константы Генри, которые для образца 2 выше. Это указывает на более сильное взаимодействие ионов металлов с поверхностью сорбента, чем с поверхностью исходной рисовой шелухи (образец 1). Такое различие в поведении сорбентов в растворе можно объяснить тем, что в результате термообработки удельная поверхность увеличилась и появился активированный уголь в составе образца. Подобные исследования проводились в работе [10] на аналогичном сорбенте, однако его емкость по отношению к ионам кадмия (II) ниже, чем у образца 2 в данной работе. Изменение значений сорбционной емкости может быть связано не только с условиями получения сорбента в [11], но и со свойствами исходной рисовой шелухи, служившей прекурсором для получения сорбента, зависящими от сорта растения.

Изучен процесс сорбции ионов Cu (II), Cd (II), Pb (II) из смеси их солей с концентрацией ионов 35–100 мг/л на образце 2 с целью выяснения возможности разделения компонентов, находящихся в растворе. Было установлено, что из такого многокомпонентного раствора Pb (II) извлекается на 62%, Cu (II) на 38%, в то время как Cd (II) остается в растворе. Следовательно, этот сорбент (образец 2) может быть использован для селективного извлечения ионов свинца и меди из водных растворов в широком интервале концентраций [19].

Дополнительная термообработка образца 2 при 500 °С приводит к образованию нового материала (образец 3), содержащего 53,9% SiO₂ и 39,0% C (табл. 1). Полученный образец представляет собой уникальный, согласно [20], сорбент, сочетающий свойства активированного углерода и диоксида кремния. Сорбционная емкость данного сорбента значительно выше по сравнению с исходным материалом и образцом 2 (табл. 2), несмотря на то, что в процессе обработки несколько снижается удельная поверхность (табл. 1).

При дальнейшем увеличении температуры обжига образца 2 до 600 °С получается высококремниземистый сорбент (образец 4), который является наиболее эффективным для удаления Fe (III) из раствора по сравнению со всеми исследуемыми образцами. Показано, что из смеси компонентов с концентрацией ионов 40–100 мг/л Fe (III) извлекается на 35%, Cu (II) на 6%, Pb (II) на 15%, Cd (II) остается в растворе.

Сорбент, полученный термообработкой остатка рисовой шелухи после кислотного гидролиза (образец 5), обладает наименьшей поглотительной способностью к ионам Cu (II), Cd (II) (табл. 2).

Сравнительный анализ показывает, что образцы 3–5 (как и образец 2) относятся к Н-типу.

Ранее ([21]) были изучены сорбенты, образованные путем кислотного и щелочного гидролиза исходной рисовой шелухи (без термической обработки). Их емкость не превышает для Fe (III) 7,64; для Cu (II) – 12,48; для Cd (II) – 14,50; для Pb (II) – 44,94 мг/г, что ниже значений a_{\max} , приведенных в таблице 2.

Таким образом, из анализа представленных данных следует, что для извлечения ионов Cu (II), Cd (II) и Pb (II) наиболее эффективным является образец 3, полученный в результате двухстадийного обжига рисовой шелухи при температуре 300 и 500 °С, а для сорбции Fe (III) – образец 4, нагретый до 600 °С. Такая избирательность сорбции по отношению к изученным ионам металлов может быть обусловлена рядом факторов. Во-первых, свойствами сорбентов, которые связаны не только с их составом, но и с размером пор (значения пористости для образцов 6 и 7 представлены в [22]). Во-вторых, способностью ионов сорбироваться, которая зависит от их радиуса и плотности заряда, что отмечено и в работе [23]. Наибольшим радиусом обладает ион свинца (0,126 нм), следовательно, сорбционная емкость сорбентов по отношению к ионам свинца должна быть выше, чем к другим изученным ионам, что подтверждается экспериментальными данными (табл. 2). Кроме того, важным фактором являются формы нахождения металлов в растворе, зависящие от pH среды [24].

Выводы

1. Исследована сорбция ионов металлов Fe (III), Cu (II), Cd (II), Pb (II) как из индивидуальных растворов, так и из смеси компонентов сорбентами на основе рисовой шелухи, полученными в результате термообработки. Показано, что условия обжига при различных температурах оказывают существенное влияние на поглощательную способность исследованных образцов. Наибольшей поглощательной способностью по отношению к ионам Cu (II), Cd (II), Pb (II) обладает сорбент из рисовой шелухи, полученный в результате обжига при 300 и 500 °С, а для ионов Fe (III) – образец после двухстадийной термической обработки при 300 и 600 °С.

2. Для отделения ионов свинца и меди от ионов кадмия в смешанных растворах может быть рекомендован сорбент на основе рисовой шелухи после обжига при 300 °С.

3. Показано, что образцы рисовой шелухи, подвергнутой термообработке, обладают более высокой сорбционной емкостью по отношению к изученным ионам металлов в сравнении с сорбентами, полученными при кислотном и щелочном гидролизе.

Список литературы

1. Удаление металлов из сточных вод. Нейтрализация и осаждение: Пер с англ. / Под ред. Дж.К. Кушни. М., 1987. 176 с.
2. Когановский М.А. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. Киев, 1983. 239 с.
3. Мундер М. Введение в мембранную технологию. М., 1999. 513 с.
4. Далимова Г.Н., Штырлов П.Ю., Якубова М.Р. Сорбция ионов металлов техническими лигнинами и их производными // Химия природных соединений. 1998. №3. С. 362–363.
5. Беляев Е.Ю., Беляева Л.Е. Применение целлюлозы в решении экологических проблем // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. №8. С. 755–761.
6. Беляев Е.Ю., Беляева Л.Е. Использование растительного сырья в решении проблем защиты окружающей среды // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. №8. С. 763–772.
7. Никифорова Т.Е., Козлов В.А. Сорбция ионов Cu (II) соевым шротом, модифицированным монохлоридом натрия // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. №2. С. 428–433.
8. Ставицкая С.С., Миронюк Т.И., Картель Н.К., Стрелко В.В. Сорбционные свойства «пищевых волокон» во вторичной переработке вторичного сырья // Журнал прикладной химии. 2001. Т. 74. №4. С. 531–536.
9. Патент 2217231 (Россия). Способ извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов / Никифорова Т.Е., Багровская Н.А., Лилин С.А., Козлов В.А., Максимов А.И., Титов В.А. // БИ. 2003. №33. С. 389.
10. Srivastava V.C., Mall I.D., Mishra I.M. Removal of cadmium(II) and zinc(II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2008. V. 312. P. 172–184.
11. Marshall W.E., Champagne E.T., Evans W.J. Use of rice milling byproducts (hulls & bran) to remove metal ions from aqueous solution // J. Environ. Sci. Health. 1993. V. 28. №9. P. 1977–1992.
12. Румянцева Е.В., Чернышенко А.О., Неборако А.А., Сараева Е.Ю., Вихорева Г.А., Кильдиева Н.К. Сорбционные свойства хитозана с амортизированной структурой // Современные перспективы и исследования хитина и хитозана: Материалы VIII междунар. конф. М., 2006. С. 126–130.
13. Колзунова Л.Г., Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Куриленко Л.Н., Сергиенко В.И. Использование ультрафильтрации для извлечения солей фитиновой кислоты из отходов производства риса // Журнал прикладной химии. 2000. Т. 73. №10. С. 1644–1651.

14. Бакланова О.Н., Плаксин Г.В., Дроздов В.А. Микропористые углеродные сорбенты на основе растительного сырья // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 2004. Т. XLVIII. №3. С. 89–95.
15. Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Егоров А.Г., Сергиенко В.И. Исследование условий получения, состава примесей и свойств диоксида кремния из отходов производства риса // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. №2. С. 324–328.
16. Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Федорищева Г.А., Баринев Н.Н., Сокольническая Т.А., Боцул А.И. Свойства аморфного кремнезема, полученного из отходов переработки риса и овса // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. №1. С. 27–32.
17. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М., 1988. 464 с.
18. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. М., 1986. 488 с.
19. Патент 2292305 (Россия). Способ извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов / Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Холомейдик А.Н., Шевелева И.В. // Б.И. 2007. №3. С. 597.
20. Хохряков А.А., Ежелеев А.А., Половцев С.В., Креножицкая С.А., Мошковский В.Б. Новые эффективные сорбенты (поглотители) на основе шелухи риса для сбора проливов и очистки вод // Вода и экология. Проблемы и решения. 2007. №3. С. 46–52.
21. Шевелева И.В., Холомейдик А.Н., Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Куриленко Л.Н. Сорбенты на основе рисовой шелухи и продуктов ее переработки // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всерос. конф. Барнаул, 2005. Кн. 1. С. 672–675.
22. Земнухова Л.А., Бабушкина Т.А., Климова Т.П., Холомейдик А.Н. Пористая структура образцов аморфного кремнезема растительного происхождения по данным ЯМР ^1H // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всерос. конф. Барнаул, 2009. Кн. 1. С. 280–282.
23. Ларионов Н.С., Боголицын К.Г., Богданов М.В., Кузнецова И.А. Характеристика сорбционных свойств верхнего торфа по отношению к d- и p-металлам // Химия растительного сырья. 2008. №4. С. 147–152.
24. Савченко А.В., Грамм-Осипов Л.М., Марьяш А.А. Физико-химическое моделирование поведения микроэлементов при смешении кислой речной воды (река Юрьева) с морской водой // Океанология. 2008. Т. 48. №4. С. 520–526.

Поступило в редакцию 1 июля 2009 г.

После переработки 24 июля 2009 г.